

稀土变质钒白口铸铁中碳化物球化机理

徐恒钧 王兆昌

(铸工教研室)

摘 要

探索了用变质方法改善钒白口铸铁中碳化物的形貌和分布。用稀土综合变质剂对钒白口铸铁进行了变质处理，使钒白口铁中方块状先共晶碳化物和条状共晶碳化物变为圆整的球状碳化物，韧性和机械性能明显提高。

研究表明，一定的钒量是碳化物获得球化的必要条件。变质过程中产生的大量的高熔点的硫化物、氮化物是VC非均质形核的基体，对VC以离异共晶方式生长起着重要作用。稀土的脱硫脱氧作用，提高了VC一熔体间的界面能，降低了VC的表面能的各向异性，使VC各个生长锥以大致相等的速度增长，从而长成球形。同时，高的界面能有利于在生长过程中球面的稳定性。

稀土综合变质剂正是综合了提供非均质形核基体与提高VC一熔体界面能、降低界面能各向异性的优点，而且前者与后者之间互相促进，因而发挥了较强的球化作用。

关键词：碳化物球化、稀土变质、钒白口铸铁

Mechanism of Spheroidization of Carbide in RE-Complex Modified Vanadium White Iron

Xu Hengjun Wang Zhaochang

Abstract

The effects of RE-complex modification on morphology of the carbide in vanadium white iron was studied. After modification both the cubic-shape hyper eutectic VC and strip-like eutectic VC change into perfectly spheroidal carbide and the toughness and abrasion resistance of vanadium white iron is pronouncedly improved.

The experimental results showed that to get spheroidal carbide a certain minimum content of vanadium in white iron is necessary. The sulphide and nitride with higher melting point formed during modification process are the substrate of heterogeneous nucleation of VC and this is of great importance for carbide to grow in divorced eutectic. The desulphurizing and deoxidizing effects

of rare earth elements raises the VC/melt interfacial tension and at the same time decreases the difference in the interfacial tension of advancing planes of different indices. Therefore the basal planes of growth pyramids advance at about equal speed, and finally the carbide grows as a spheroid. Furthermore, the higher interfacial tension makes the spheroidal surface of VC stable during growth process.

Key words: carbide spheroidization, rare earth modification, vanadium white cast iron

前 言

白口铸铁是工程上大量使用的抗磨材料。虽然白口铸铁不断发展,本世纪三十年代由第一代普通白口铸铁发展到第二代镍硬铸铁,直到六十年代发展到第三代高铬铸铁,但是白口铸铁低的韧性和脆断倾向仍然妨碍它的广泛应用。提高具有高的抗磨性的白口铸铁的韧性一直是冶金工作者十分重视和感兴趣的课题。

白口铸铁脆性的主要原因在于白口铸铁中碳化物的形状和分布破坏了基体的连续性,因此在外力作用下,易于在材料中产生较大的应力集中,使裂纹易于萌生和扩展。

为了提高白口铸铁的韧性,必须在保证基体机械性能良好的条件下,改善碳化物的形态和分布。最理想的情况是碳化物以小的球形存在,并在基体中均匀分布。

变质处理是改变合金中非金属相的结晶形貌的一种有效的手段,例如,用变质处理的方法使灰口铁中的片状石墨变为球状石墨以后,铸铁机械性能获得了惊人的改善。球墨铸铁的发明给我们研究白口铸铁以极大启示。既然可以使灰口铸铁中的片状石墨改变为球状,且能够在铸造状态下获得球墨,那么,如能将原来具有规则立方体状,片状或连续网状碳化物的白口铸铁经过变质改变为具有球状碳化物的白口铸铁,无疑会提高白口铸铁材料的韧性,这对结晶理论的发展和满足工程上对高性能抗磨材料的需求都具有重要意义。

在用变质处理的方法改变白口铁中碳化物的形状和分布方面,国内外已有文献报导。已经有人在普通白口铁^[1]和高铬铸铁中^[2,3]做过研究,取得了碳化物孤立化、块状化甚至球化的效果,但对变质机理阐述不够,对钒白口铁的变质研究很少。最近一些年来国外对钒白口铸铁的研究日益重视^[4]。由于钒白口铸铁具有许多优良性能,国外有人认为,有些使用条件苛刻的零件,如轧辊,将排斥常规的镍铬白口铸铁,应用含钒白口铸铁是一种新的趋势。我国是富产钒的国家之一,加强对钒白口铸铁的研究和重视是完全必要的。

在本工作中用稀土综合变质剂对钒白口铁进行了变质处理,目的在于弄清稀土等元素对白口铁中碳化物结晶形貌的影响,阐明碳化物球化的理论,找出碳化物球化的条件。

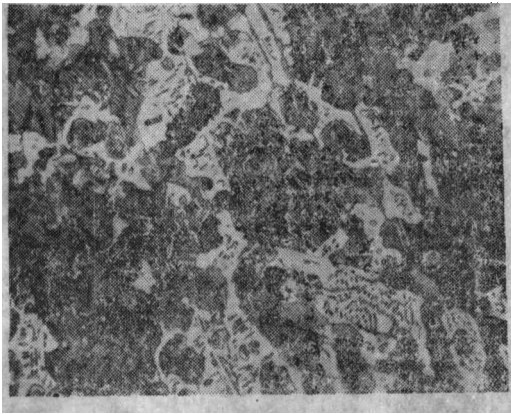
1 钒白口铸铁变质处理

工业纯度的钒白口铁是在100kVA中频电炉中熔化的。原铁水化学成份如表1所示。钒量从0%变动到10%。变质剂为稀土综合变质剂。其中稀土由1*Re提供，氮由氮化锰提供。

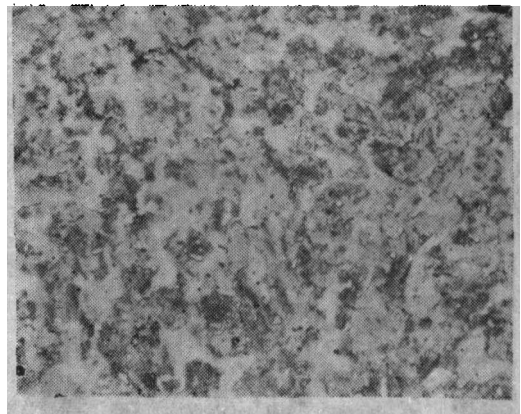
表1 原铁水的化学成份
Table 1 Chemical Composition of base iron

Composition	C	Si	Mn	S	P	V	Fe
Content, %	2.5- 2.7	1.8- 2.1	1.8- 2.1	0.035	0.040	0- 10	Blan.

金相观察发现，对含钒量小于3.5%的白口铸铁，变质后蜂窝状莱氏体基本消失，渗碳体由连续网状变为断开的块状，并且组织得到细化，见图1(a)(b)，X射线研究表明，



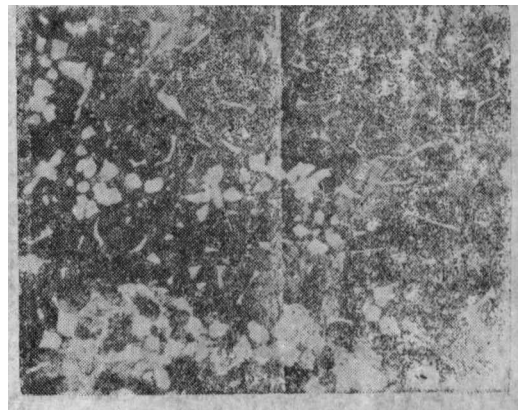
(a) 3.5%V, 未变质



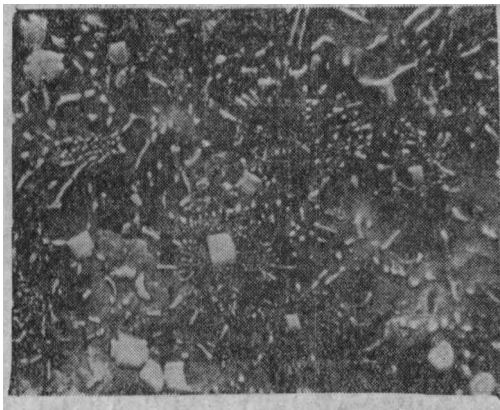
(b) 3.5%V, 变质后



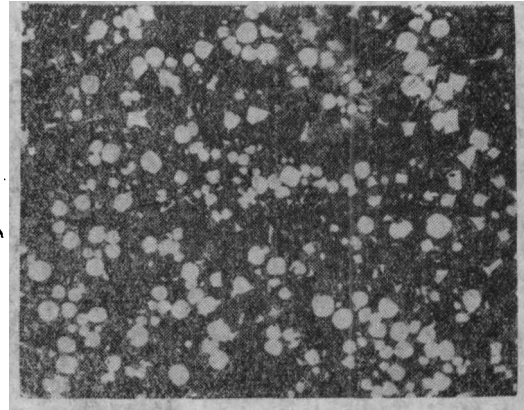
(c) 7%V, 未变质



(d) 7%V, 变质后



(e) 10%V, 未变质



(f) 10%V, 变质后

图1 稀土综合变质处理对不同钒量的白口铁中碳化物形貌的影响

Fig.1 Effect of RE-Complex modification on the morphology of carbides in white irons with different V contents

在钒量达到3.5%及3.5%以上的白口铁中出现VC。在含钒3.5%的白口铁中，变质处理后不仅渗碳体型碳化物有明显的孤立化趋向，同时，VC也由条状变为碎块状。见图1(a)(b)。金相分析发现，当V量从7%变到10%时，碳化物VC的形貌有明显的变化，见图1(c)(d)(e)(f)。照片(e)证明，10%V白口铁中在未变质的条件下，先共晶VC呈规则的立方体形状，在方形VC的周围是呈放射状分布的片条状共晶碳化钒，经变质处理以后，VC呈球状，片状共晶VC消失。见图1(f)和图2。

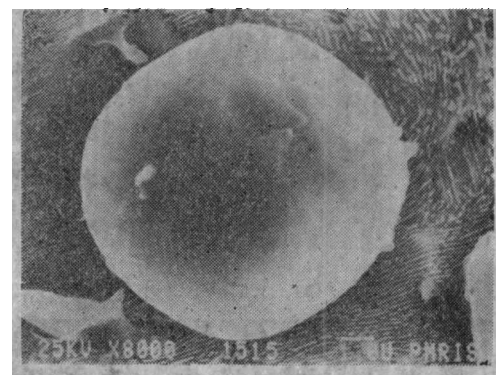
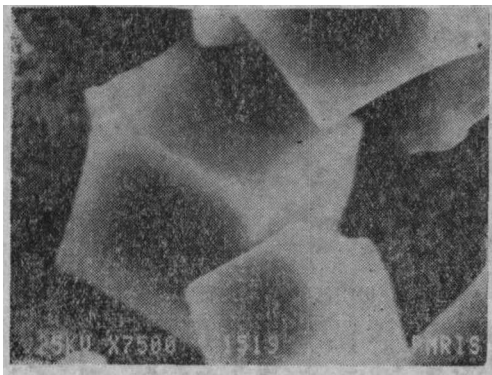


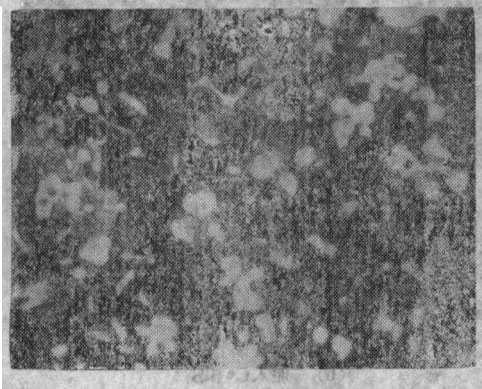
图2 高钒白口铁中VC的形貌 (a)未变质 (b)变质后

Fig.2 The morphology of VC in high V white iron

2. 稀土等元素的变质作用

用真空度为 1.333×10^{-2} Pa的真空感应电炉熔炼了高纯度的Fe-C-V-Si-Mn合金。原材料为纯铁(S<0.005%，Si<0.005%，P<0.004%)、纯钒、金属硅、光谱石墨、电解纯锰、经合金熔化后，过热到1500°，然后浇入几个模型中，分别加入含有不同元素的添

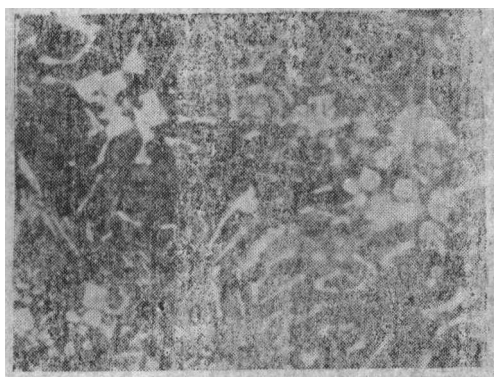
加剂，冷后进行金相分析。在未加入其他元素的Fe-C-V-Si-Mn合金中，VC长成紧密状，有的接近球形，见图3(a)。加入Fe₂O₃后，无共晶VC呈规则多边形，同时合金中



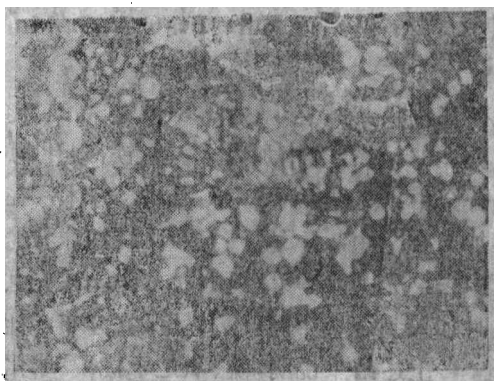
(a) 未变质



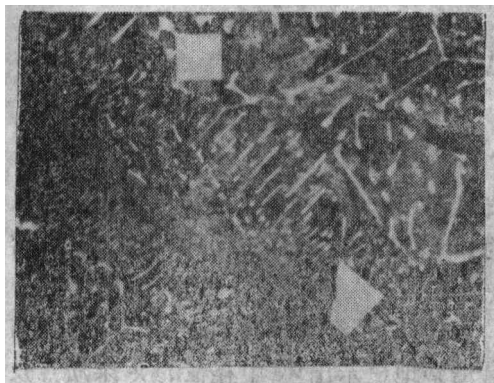
(b) 加入Fe₂O₃



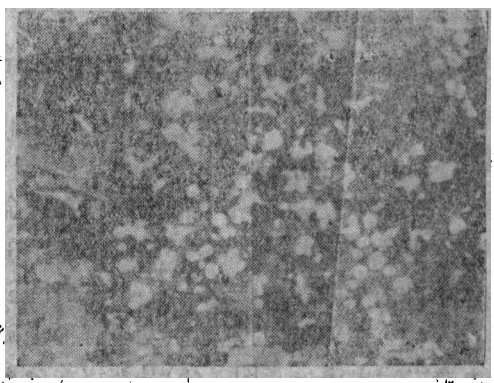
(c) 加入0.4%S



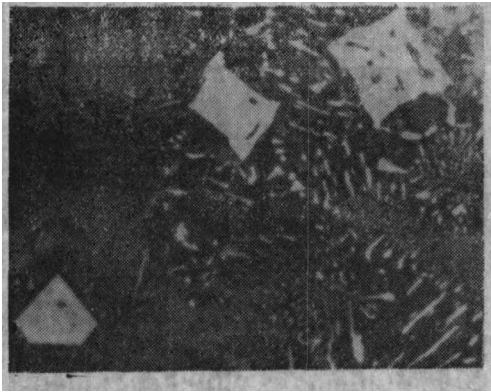
(d) 加入N



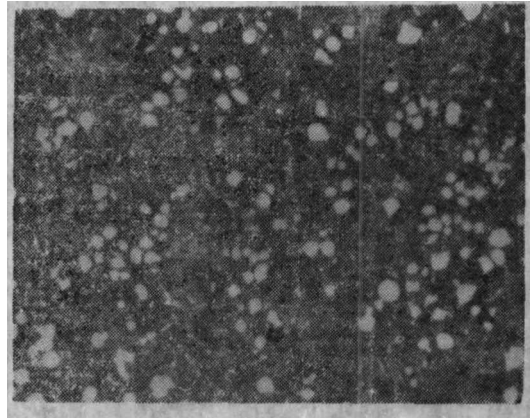
(e) 加入Ti



(f) 加入N和Ti



(g) 加入Ce



(h) 加入Ce和S

图3 硫、氧、氮、钛和铈对高纯Fe-C-V-Si-Mn合金中VC形貌的影响

Fig.3 Effect of S,O,Ce,N and Ti on the morphology of VC in pure Fe-C-V-Si-Mn alloy

存在片状共晶VC，见图3(b)。高纯合金中加入硫以后，VC的形貌变化与加入氧相似，见图3(c)。合金中加入含氮锰铁，碳化物变得圆些，没有片状共晶，见图3(d)。在加入钛的合金中，先共晶VC长成规则立方体，在其周围是片状共晶，见图3(e)。当氮和钛同时加入合金中，VC呈孤立的块状和球状，图3(f)。金相观察发现，单独将铈加入到合金中去，先共晶VC呈规则立方体，在先共晶VC周围是片状共晶，图3(g)，而当铈与硫同时加入到合金中时，VC呈孤立分布，比较圆整，无片状共晶，见图3(h)。

上述结果说明，硫、氧是干扰VC球化的元素，稀土或钛单独加入合金时，并不能使VC球化，钛只有和氮共同加入时才能发挥球化作用，铈只有与硫同时加入时才能有利VC球化，氮的加入有利于得到球形VC，同时氮有使VC以离异共晶方式生长的作用。

3 钒白口铁中球形VC形成模式

3.1 VC的形核

球形VC是在液相中形成的。在合金熔液冷却过程中，TiN和稀土的硫氧化物首先从熔液中结晶出来，接着，VC便以悬浮在熔体中的TiN和 Ce_2O_3S 为基底形核，然后在熔体中自由生长，支持这一看法的有下述事实：

(1)在VC球的剖面上发现有稀土硫氧化物，图4(a)是经离子蚀刻40h试样的扫描电镜二次电子象，图4(b)是波谱线分析的结果，清楚地显示出VC中存在的夹杂质点及其化学成份。

(2)在没有观察到“亮点”的球形VC的心部，发现其含钛量比VC球的边部高4倍，见图5(a)(b)。这说明钛的氮碳化物充当了VC的核心。

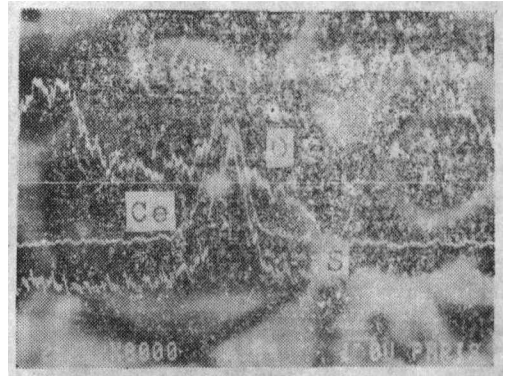
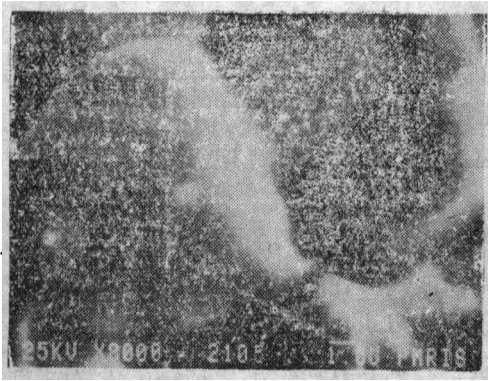


图4 球形VC中的夹杂(a)及其化学成份(b)

Fig.4 Inclusions inside VC (a) and their chemical compositions(b)

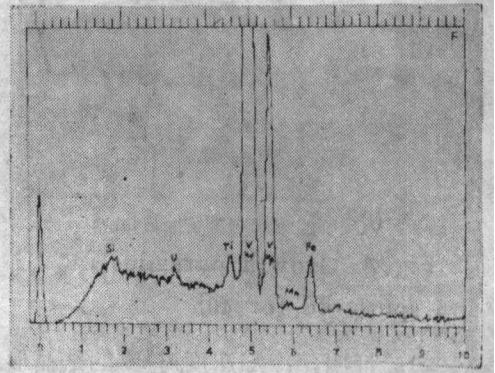
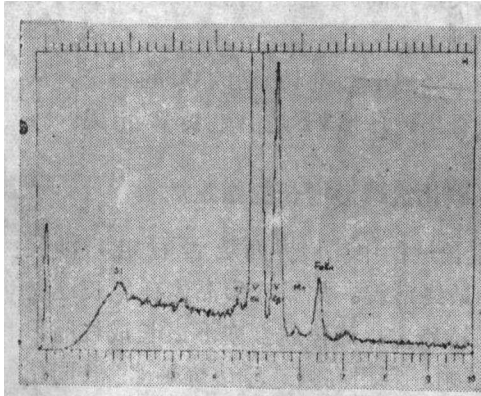


图5 球形VC的中心部位(a)和边部(b)的化学成份

Fig.5 Composition in the center area(a) and in the edge area(b)

由于在VC结晶温度以上熔体中已存在大量的弥散分布的变质处理过程中生成的夹杂物质点,使得VC在较小的过冷度下大量形核,因而VC在整个体积中分布比较均匀,尺寸也比较小。变质处理后的合金熔体由于硫氧含量低,表面能高,因而可以认为TiN及 Ce_2O_3S 等夹杂质点在刚刚形核时的形状为多面体,VC在其上形核以后,仍然保持多面体形状。由于VC形核后在液体中生长,V,C和Fe原子的扩散系数较大,VC周围比较均匀的温度场和浓度场,保证了VC球形增长的条件。

当熔液达到共晶温度时,由于熔体/VC界面能高,VC重新形核比较困难,因而共晶VC就在原有的VC上生长,从而形成没有片状特征的非异共晶。

3.2 VC的生长

碳化钒的最终形貌是由其生长方式和生长条件决定的。通过对电解深腐蚀试样的观察分析,可以认为VC是以层状方式增长的,见图6。在较小过冷的条件下,层状扩展方式一般

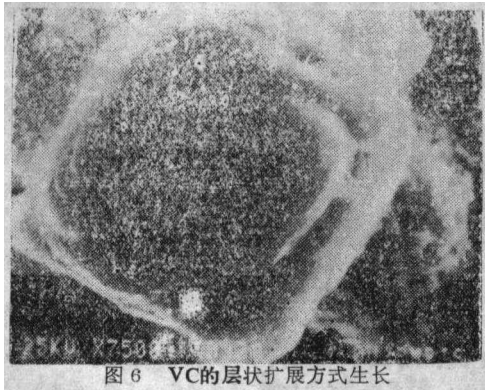


图6 VC的层状扩展方式生长

Fig.6 Growth of VC layer spreading

又是以螺位错方式增长的。

根据晶体生长锥增长理论^[5]，晶体是由连续的相互连结的生长锥构成，这些生长锥是在整个生长过程中结晶物质往晶核的每个面上沉积所形成的。不同晶面的生长速度比值是符合乌尔夫定理的，即界面能高的面生长速度快，生长锥的底面逐渐缩小；反之，生长锥底面逐渐增大。

在工业纯度的铸铁液中，总是存在硫氧等活性杂质原子，它们会吸附在VC与熔体的界面上，强烈地降低这些晶面的界面能，造成界面能强的各向异性，导致VC长成立



图7 VC中的生长锥 离子蚀刻40h

Fig.7 Growth pyramids in VC ion sputtered for 40h

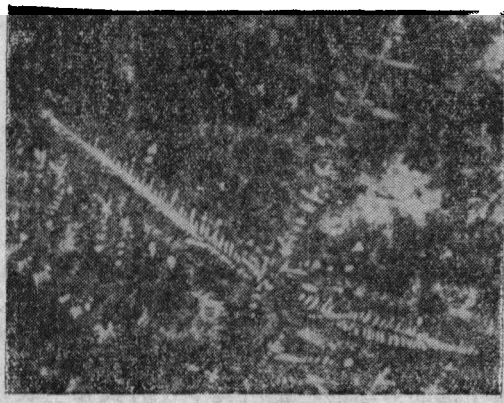
方体形状和片状共晶VC。变质剂中的稀土元素与熔质中的硫氧结合提高熔体/VC界面能减低了熔体/VC界面能的各向异性，使不同生长锥底面以大致相同的速度向前推进，有利于VC长成球形。

图7是经离子蚀刻40h后的VC的形貌。从图中可以看出，球形VC是由生长锥组成。

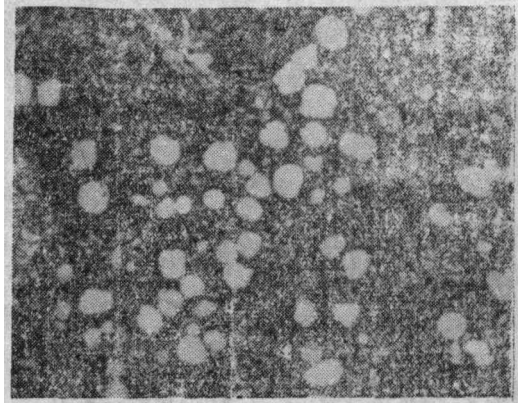
3.3 碳化钒球形增长的稳定性

VC生长过程中球形界面是否稳定，涉及到晶体的最终形貌。如果球形晶体在生长过程中不能保持稳定，球体就会变形或长成枝晶。

实验证明，冷却速度对VC的结晶形貌有很大影响。利用高频悬浮熔炼炉将相同化学成分的试样在氩气保护气氛中熔化并过热到1500°C，（变质剂预先放入试样中）。然后用He气冷却到1400°C，接着，切断磁场电流，试样立即掉入不同冷却能力的模中结晶。碳化钒的结晶形貌如图8所示。图8(a)是落到用水冷却的铜模中结晶的白口铸铁的组织，其中VC长成发达的枝晶。图8(b)是落到Al₂O₃模中结晶的试样，VC都长成了



(a) 在水冷铜结晶器中结晶



(b) 在氧化铝模中结晶

图8 冷却速度对VC结晶形貌的影响

Fig.9 Effect of cooling rate on the morphology of VC in white iron quenched from 1400°C

球形。这说明较小的冷却速度有利于得到球状VC，实验证明直径约10mm的试样在水中冷却其结晶组织中VC仍保持球形。

根据Mullins^[6]等人的推导，球状晶体在生长过程中保持球面的稳定性的判据是

$$\dot{\delta}/\delta \leq 0 \quad (1), \quad \delta \text{ 为干扰的振幅, 而 } \dot{\delta}/\delta = \frac{(1-l)}{R^2 L} \left[\Delta T - \frac{2T_m \Gamma}{R} (1+a_1) \right], \quad (2) \quad \text{其中, } a_1 =$$

$$\frac{1}{2} (1+2) \left[1+l \left(1 + \frac{K_s}{K_L} \right) \right] \quad (3), \quad (2)(3) \text{ 式中, } K_s, K_L \text{ 分别为固相和液相的热传导系$$

数, L为凝固潜热, $\Delta T = T_m - T_\infty$, 为熔体过冷度, Γ 为界面能与单位固相潜热的比值, l为角谐波函数的阶数。由(2)式看出, 在方括号中 ΔT 为正, 是使球面趋于不稳定的因素。冷速越大, ΔT 越大, 球面越不稳定。第二项符号为负, 说明界面能是使球面保持稳定的因素。

当熔体中分布有大量变质产生的夹杂质点时, 冷却过程中VC在其上大量形核, 使过冷减小。其次, 脱氧脱硫的结果使VC/熔体界面能升高。由(2)式看出, 这些因素有利于VC球体的稳定生长。在图2(b)中我们可以看到球形VC表面的小凸起, 但由于生长条件有利于球面的稳定性, 因此这些干扰一小凸起并没有得到充分发展成为枝晶。图2(b)中所用的试样是在精密铸造壳型中结晶的。在一般工业铸造的冷却条件下, 稀土综合变质的高钒白口铁中VC都能保持球面增长的稳定性。

4 结 论

(1)用稀土综合变质剂对高钒白口铸铁进行变质处理, 使先共晶VC由规则立方体形改变为球形, 使片状共晶转变为离异共晶, 从而得到在珠光体基体上球形VC分布比较均匀的组织。

(2)稀土在变质过程中的作用是, 脱硫脱氧、提高界面能、降低界面能的各向异性, 稀土硫化物可以做为VC结晶的非均质形核的核心。

氮的作用是与钛结合成TiN, 弥散在熔体中, 是VC非均质形核的有效的核心。氮有利于使钒白口铁中的VC+奥氏体的片状共晶改变为VC+奥氏体离异共晶。

稀土综合变质剂正是综合了稀土和氮这两者的优点, 并使之互相促进和加强, 有利于分布均匀的球形VC的稳定增长。

(3)VC球化的有利条件:

- (a) 一定的钒量, 使VC在液相中生长;
- (b) 高的界面能和低的界面能各向异性;
- (c) 大量形核;
- (d) 中等过冷。

参 考 文 献

- [1] 吕述祖, 王兆昌, 稀土变质白口铸铁的凝固形貌, 北京钢铁学院科技资料1981,8.
- [2] W.Day and Georgia, Institute of Technology Diss. Abstr. Int. B Aug., 43(1982),119
- [3] 泽本章, 大城桂作, 松田公扶, 铸物 Vol.55,7(1983),412
- [4] В.А.Шалашов, Г.И.Сильман, Ю.Н.Таран и др., Литейное Производство, No.6(1970), 7
- [5] Г.Г.Леммлейн, Морфология и Генезис кристаллов, М. изд-во Наука, 1973, 105-131
- [6] Mullins, W.W., Sekerka, R.F., J. Appl. Phys., 2(1963), 323